

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2597355号

(45)発行日 平成9年(1997)4月2日

(24)登録日 平成9年(1997)1月9日

(51)Int.Cl.<sup>°</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 38/10

C 0 4 B 38/10

L

発明の数1(全 3 頁)

(21)出願番号 特願昭61-183590

(22)出願日 昭和61年(1986)8月5日

(65)公開番号 特開昭63-40782

(43)公開日 昭和63年(1988)2月22日

(73)特許権者 999999999

オリンパス光学工業株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

(72)発明者 袴塚 康治

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オ

リンパス光学工業株式会社内

(72)発明者 入江 洋之

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オ

リンパス光学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 坪井 淳 (外2名)

審査官 後谷 陽一

(56)参考文献 特開 昭57-7859 (J P, A)

特開 昭57-7856 (J P, A)

(54)【発明の名称】 リン酸カルシウム多孔体の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶質のリン酸カルシウム微粉末に解膠剤を水溶液にして添加し混合する工程と、この混合溶液に起泡剤を添加して連続した微細な空孔を有する多孔性流動体を調製する工程と、この多孔性流動体を乾燥処理してリン酸カルシウムの骨格を有する多孔形成体を作製する工程と、この多孔形成体を加熱して前記解膠剤および起泡剤を分解消失させると共に前記リン酸カルシウム多孔体を焼結する工程とを具備したことを特徴とするリン酸カルシウム多孔体の製造方法。

【請求項2】リン酸カルシウム微粉末は、ハイドロキシアパタイトおよびβ-トリカルシウムフォスフェートから選ばれる少なくとも1種の微粉末であることを特徴と

2

する特許請求の範囲第1項記載のリン酸カルシウム多孔体の製造方法。

【請求項3】前記解膠剤は、ポリアクリル酸誘導体からなる水溶性高分子化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のリン酸カルシウム多孔体の製造方法。

【請求項4】前記ポリアクリル酸誘導体は、ポリアクリル酸アンモニウム塩であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載のリン酸カルシウム多孔体の製造方法。

10 【請求項5】前記起泡剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、デカグリセリンモノウレレート、アルカノールアミド、ポリエチレングリコール・ポリプロ

BEST AVAILABLE COPY

ビレングリコール共重合体の中から選ばれる非イオン性界面活性剤であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のリン酸カルシウム多孔体の製造方法。

【請求項6】前記起泡剤は、非イオン界面活性剤に酸化エチレンを添加したものからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第5項記載のリン酸カルシウム多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、微細生体、生化学物質の分離、精製吸着等に利用されるリン酸カルシウム多孔体の製造方法に関する。

【従来の技術】

従来、セラミック多孔体の製造方法としては以下に説明する2通りの方法が知られている。

①、まず、セラミック原料スラリーにポリウレタンフォームなどの連続して空孔を有する有機質多孔体を浸漬して該多孔体の空孔内表面にセラミック原料スラリーを含浸させる。次いで、加熱して有機質多孔体を分解すると共に、付着されたセラミックを焼結させてセラミック多孔体を製造する。

②、湿式合成によって得られた非晶質リン酸カルシウムのスラリーに起泡剤を添加する。つづいて、連続した微細な空孔を有する有機質多孔体を、前記スラリーに添加した起泡剤を発泡させた後に浸漬するか、もしくは同スラリーに浸漬した後起泡剤を発泡させるか、いずれかにより該スラリーを有機質多孔体の空孔内表面に付着させる。次いで、スラリーが付着された有機質多孔体を加熱して該多孔体を分解消失させると共に、非晶質リン酸カルシウムを

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、上記①の方法では有機質多孔体の空孔内にセラミック原料スラリーが充満して目詰まりが生じる。その結果、連続した空孔が全体に互って均一に分布したセラミック多孔体を製造することが困難となる問題があった。特に、強度の点に着目してセラミック原料スラリーを構成するセラミック粉末の粒度を小さくしてスラリーの密度を大とし、強度を高めようとすると、必然的に粘度が大となり、目詰まりを助長する結果となる。

また、上記②の方法では原料スラリーに起泡剤を加え、有機質多孔体の空孔内に原料スラリーを付着させるものであるが、起泡剤の種類により若干のばらつきがあり、表面張力の影響により表面に存在する空孔内の起泡と有機質多孔体の内部に存在する起泡では大きさが異なり、表面には比較的微細な孔、内部や下部の起泡は大きな孔になり易い。その結果、焼結後のおける機械的強度が前記ばらつきによって低下する問題がある。

本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたもので、微細な連続した空孔が全体に互って均一に分布し、かつ実用上に充分に高い強度を有するリン酸カルシウム多孔体の製造方法を提供しようとするものである。

【問題点を解決するための手段及び作用】

本発明は、結晶質のリン酸カルシウム微粉末に解膠剤を水溶液にして添加し混合する工程と、

この混合溶液に起泡剤を添加して連続した微細な空孔を有する多孔性流動体を調製する工程と、

この多孔性流動体を乾燥処理してリン酸カルシウムの骨格を有する多孔形成体を作製する工程と、

この多孔形成体を加熱して前記解膠剤および起泡剤を分解消失させると共に前記リン酸カルシウム多孔体を焼結する工程と

を具備したことを特徴とするリン酸カルシウム多孔体の製造方法である。

前記リン酸カルシウム微粉末としては、ハイドロキシアパタイトおよびβ-トリカルシウムフォスフェートから選ばれる少なくとも1種の微粉末を用いることができる。

前記解膠剤としては、例えばポリアクリル酸アンモニウム塩のようなポリアクリル酸誘導体からなる水溶性高分子化合物を用いることができる。

前記起泡剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、デカグリセリンモノウラレート、アルカノールアミド、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール共重合体の中から選ばれる非イオン性界面活性剤またはこれらの非イオン界面活性剤に酸化エチレンを添加したものをを用いることができる。

上記多孔形成体の乾燥処理は、40℃前後で10〜20時間処理する条件で行なうことが望ましい。

上記加熱処理は、例えば電気炉内で300℃/hrの昇温速度で焼成温度である1000〜1300℃まで昇温し、該温度を0.5〜1時間保持する条件で行なうことが望ましい。

従来法では、有機質多孔体を使用するために目詰まりまたは表面張力差により発生する孔形状のばらつきが生じるため、焼結後のリン酸カルシウム焼結体の機械的強度が前記ばらつきに起因して低下するという問題がある。これに対し、本発明では有機質他孔体と同じような作用をもたらす目的で、結晶質のリン酸カルシウム微粉末（例えばハイドロキシアパタイトおよびβ-トリカルシウムフォスフェートから選ばれる少なくとも1種の微粉末）に解膠剤を加え、かつ起泡剤を添加して起泡させることにより多孔性流動体（発泡スラリー）を調製し、さらにこの多孔性流動体を乾燥処理して水分を少なくすると共に解膠剤により連続した微細空孔を保持して結合

された骨格を有する多孔形成体を作製し、ひきつづきの多孔形成体を高温で焼結することによって、微細な連続した空孔が全体に亘って均一に分布し、かつ実用上、十分な強度を有するリン酸カルシウム多孔体を製造することができる。

#### 〔発明の実施例〕

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

#### 実施例1

まず、粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下の $\beta$ -トリカルシウムフォスフェート微粉末10gに解膠剤として10%ポリアクリル酸アンモニウム塩を10cc加えて超音波混合した。つづいて、起泡剤としてポリオキシエチレンノニルフェノールに酸化エチレン10molを加えた液2gを添加した後、攪拌機を用いて均一に起泡するように攪拌した。攪拌後、前記多孔性流動体をパラフィン紙で内張りした所望形状の容器に流し込み、ひきつづき恒湿恒温槽に入れ、 $40^{\circ}\text{C}$ で15時間乾燥した。乾燥後、アルミナ製容器( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 純度;99.9%)に移し、 $300^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度で $1000^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、該 $1000^{\circ}\text{C}$ で40分間保持して焼結を行なった。

本実施例1で得られた焼結品は、全て閉気孔のない開気孔品で、その気孔径は $0.8\text{mm}$ 付近であった。また、X線回折の結果、かかる多孔体は出発原料と同じ $\beta$ -トリカルシウムフォスフェートであった。

#### 実施例2

まず、粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下のハイドロキシアパタイト

微粉末10gに解膠剤として20%ポリアクリル酸アンモニウム塩を10cc加えて超音波混合した。つづいて、起泡剤としてデカグリセリンモノラウレート1.8gを添加した後、攪拌機を用いて均一に起泡するように攪拌した。攪拌後、前記多孔性流動体をパラフィン紙で内張りした所望形状の容器に流し込み、ひきつづき恒湿恒温槽に入れ、 $40^{\circ}\text{C}$ で1昼夜乾燥した。乾燥後、アルミナ製容器( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 純度;99.9%)に移し、 $300^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度で $1300^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、該 $1300^{\circ}\text{C}$ で1時間保持して焼結を行なった。

本実施例2で得られた焼結品を切断して形状を観察した結果、全て開気孔で連続しており、その気孔径は $0.5\text{mm}$ 付近であった。また、気孔率は80%であり、実用的な強度を有し、使用に十分に耐えるものであった。更に、X線回折の結果、かかる多孔体は出発原料と同じハイドロキシアパタイトであった。

#### 〔発明の効果〕

以上詳述した如く、本発明によれば添加する解膠剤の量及び起泡剤の種類により $0.05\sim 1.3\text{mm}$ の微細な連続した空孔が全体に亘って均一に分布し、かつ空孔率が45~90%で実用的な強度を有するリン酸カルシウム多孔体を製造でき、ひいては微細生体、生化学の分離、精製、吸着に使用される固定化酵素担体材又は骨充填剤や骨置換剤などに有効に利用できる等顕著な効果を有する。